

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-298847

(43)Date of publication of application : 11.10.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/58
H01M 4/02

(21)Application number : 2001-101275

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 30.03.2001

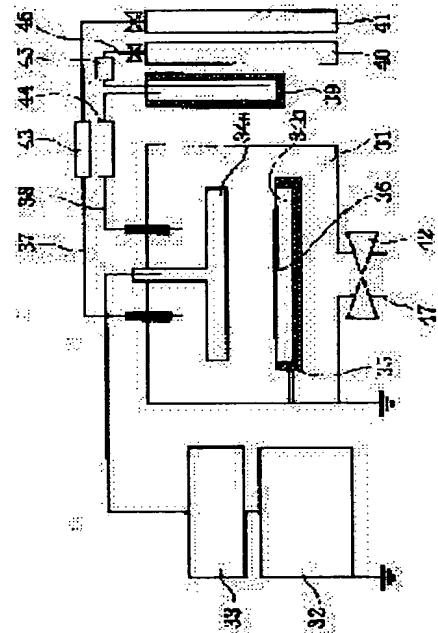
(72)Inventor : TAKAHASHI KENTARO

(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY, AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide positive electrode active material for a nonaqueous electrolyte battery, capable of improving the utilization factor of positive electrode active material, load characteristics and cycle characteristics by making electron conductive condition between metal oxide and carbon material to be proper, improving storage characteristics and thermal stability of a battery, by fully covering an active reaction point for controlling auxiliary reaction accompanying oxidization of the electrolyte, and preventing deterioration of positive electrode capacity per volume, by controlling additional quantity of carbon material, and to provide a method for manufacturing the same.

SOLUTION: In positive electrode active material for a nonaqueous electrolyte battery, provided with a positive electrode active material main body composed of powder metal oxide, electric conductive layer composed of carbon material and existing on the surface of the positive electrode active material body, the electric conductive layer is formed by a dry process and is composed of graphite crystal carbon film of d (002) value obtained through X-ray wide angle diffraction below 3.45 angstrom.



* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A main part of positive active material which comprises a powdered metallic oxide. A conductive layer which comprises a carbon material and exists in the surface of the above-mentioned main part of positive active material. It is the positive active material for nonaqueous electrolyte batteries provided with the above, and the above-mentioned conductive layer is formed by dry process, and a ** Li ***** $d_{(002)}$ value changes from graphite-crystals nature carbon coating which is 3.45 Å or less to X ray wide angle diffraction.

[Claim 2]The positive active material for nonaqueous electrolyte batteries according to claim 1 whose specific surface area of the above-mentioned metallic oxide covered by the above-mentioned graphite-crystals nature carbon coating is smaller than specific surface area in this metallic-oxide simple substance.

[Claim 3]The positive active material for nonaqueous electrolyte batteries according to claim 1 or 2 in which thickness of the above-mentioned conductive layer is regulated by not less than 150 nm less than 1000 nm.

[Claim 4]The positive active material for nonaqueous electrolyte batteries according to claim 1 to 3 whose above-mentioned main part of positive active material is at least one sort chosen from a group which comprises a lithium manganic acid ghost, a lithium nickel oxide, lithium iron oxide, a lithium cobalt oxide, and manganese oxide.

[Claim 5]On the surface of a main part of positive active material which comprises a powdered metallic oxide. A manufacturing method of positive active material for nonaqueous electrolyte batteries preparing for X ray wide angle diffraction a process of forming a ***** conductive layer for graphite-crystals nature carbon coating whose ** Li ***** $d_{(002)}$ value is 3.45 Å or less according to a dry process.

[Claim 6]A manufacturing method of the positive active material for nonaqueous electrolyte batteries according to claim 5 in which plasma gas phase polymerization process is used as the above-mentioned dry process.

[Claim 7]A manufacturing method of the positive active material for nonaqueous electrolyte batteries according to claim 5 or 6 using a chain or annular organic compound which has a conjugate double bond as a monomer used in the above-mentioned plasma gas phase polymerization process.

[Claim 8]A manufacturing method of the positive active material for nonaqueous electrolyte batteries according to claim 5 to 7 using a fluorinated compound which contains carbon, nitrogen, silicon, or sulfur as reactive gas used in the above-mentioned plasma gas phase polymerization process.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to positive active material for nonaqueous electrolyte batteries provided with the main part of positive active material which comprises a powdered metallic oxide, and the conductive layer which comprises a carbon material and exists in the surface of the above-mentioned main part of positive active material, and a manufacturing method for the same.

[0002]

[Description of the Prior Art] While using metallic oxides, such as lithium containing transition metal oxides, such as LiCoO_2 , as positive active material in recent years, The nonaqueous electrolyte battery used as negative electrode active material attracts [carbon materials /, such as occlusion, an alloy which may be emitted, an oxide or black lead, and corks,] attention in metal lithium or a lithium ion as a cell in which high-capacity-izing is possible. In the cell of the above-mentioned composition, since the metallic oxide which is positive active material has low specific conductivity, the carbon material as a conducting agent is generally needed, but it has influence on the various characteristics of a cell according to the mixed state of a metallic oxide and a carbon material, and the electronic conductive state between both resulting from this mixed state.

[0003] Here, like the former, in a mechanical mixing method which only mixes a metallic oxide and a carbon material, since the metallic oxide and the carbon material only touch, the portion which turns into that the electronic conductive state between both is insufficient arises. For this reason, as a result of not supplying an electron to a metallic oxide in the portion concerned but causing increase of excess voltage, it had SUBJECT that decline in the capacity factor of the metallic oxide which is positive active material, and the fall of a load characteristic and a cycle characteristic were caused. In addition, although a labile point exists in a metallic oxide, when it manufactures by the above-mentioned method, the labile point describing above cannot fully be covered with a carbon material. For this reason, the side reaction accompanying oxidation of an electrolysis solution arises between an anode and an electrolysis solution, and the conservation characteristic of a cell and thermal stability fall.

[0004] Although solving an aforementioned problem by increasing the addition of a carbon material in consideration of such a thing is also considered, When the method concerned was used, since the anode capacity per volume fell since the quantity of a metallic oxide decreases, and the addition of a carbon material increased, only the part which increased the addition of the carbon material had SUBJECT that the operating potential of a cell fell with mixed potential with a carbon material.

[0005] Then, for example, as shown in JP,61-214362,A, Manganese dioxide (metallic oxide) just electrifies a crystalline graphite in negative, As a crystalline graphite is sprayed on the surface of manganese dioxide particles and it is shown in a method which forms a graphite layer in the particle surface of manganese dioxide, and JP,7-36332,A, Manganese dioxide and an artificial graphite are made to adsorb, tack welding arrival is performed, a centrifugal force is given to these, and the positive active material that the particle size ratio of manganese dioxide and an artificial graphite makes coverage of a wrap artificial graphite 0.5 to 15% for manganese dioxide by $10^{-1} - 10^{-5}$ is proposed. However, even if it is these methods, the metallic oxide and the carbon material are only mixed mechanically and it is not enough to solve an aforementioned problem.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention was made in view of the above situation, and is ****. By supposing that it is good, the electronic conductive state of the purpose and a carbon material improvement in the capacity factor of positive active material, The side reaction accompanying oxidation of an electrolysis solution is inhibited by aiming at improvement in a load characteristic and a cycle characteristic, and fully covering a labile point, It is offer of positive active material for nonaqueous electrolyte batteries which improves the conservation characteristic of a cell, and thermal stability, moreover controls the addition of a carbon material, and prevents the anode capacity per volume from falling, and can control the fall of the operating potential of a cell, and a manufacturing method for the same.

[0007]

[Means for Solving the Problem] To achieve the above objects, among this inventions the invention according to claim 1, In positive active material for nonaqueous electrolyte batteries provided with a main part of positive active material which comprises a powdered metallic oxide, and a conductive layer which comprises a carbon material and exists in the surface of the above-mentioned main part of positive active material, The above-mentioned conductive layer is formed by dry process, and a ** Li ***** $d_{(002)}$ value changes from graphite-crystals nature carbon coating which is 3.45 Å or less to X ray wide angle diffraction.

[0008] Since a conductive layer formed by dry process is a uniform thin film and membranes can moreover be formed with a sufficient surroundings lump to unevenness of a main part of positive active material, An electronic conductive state of a main part of positive active material and a conductive layer can be made good, and, thereby, improvement in a capacity factor of positive active material and improvement in a load characteristic and a cycle characteristic can be aimed at. Since it says that membranes can be formed with a sufficient surroundings lump to unevenness of a main part of positive active material and a labile point can fully be covered, a side reaction accompanying oxidation of an electrolysis solution is inhibited, and the conservation characteristic of a cell and thermal stability improve. In addition, since it says that a conductive layer is a uniform thin film and an addition of a carbon material can be controlled, anode capacity per volume can fall or it can prevent that operating potential of a cell falls.

[0009] A ** Li ***** $d_{(002)}$ value limits to graphite-crystals nature carbon coating which is 3.45 Å or less as a conductive layer at X ray wide angle diffraction because electron conductivity will fall, if a $d_{(002)}$ value exceeds 3.45 Å. Here, a $d_{(002)}$ value means a spacing in the 002nd page. A method that a metallic oxide and a carbon material are only mixed with a dry process, A metallic oxide just electrifies a carbon material in negative, and a carbon material is sprayed on the surface of a metallic oxide particle, It is a meaning except mechanical mixing methods, such as the method of making a method, a metallic oxide, and a carbon material which form carbon coating in a particle surface of a metallic oxide adsorb, performing tack welding arrival, giving these a centrifugal force, and covering a metallic oxide by carbon coating.

[0010] Specific surface area of the above-mentioned metallic oxide in which the invention according to claim 2 was covered by the above-mentioned graphite-crystals nature carbon coating in the invention according to claim 1 is characterized by being smaller than specific surface area in this metallic-oxide simple substance. Since a conductive layer formed by dry process can be formed with a sufficient surroundings lump to unevenness of a metallic oxide (main part of positive active material), a metallic oxide covered by a conductive layer becomes smaller than specific surface area in this metallic-oxide simple substance.

[0011] As for the invention according to claim 3, thickness of the above-mentioned conductive layer is regulated by not less than 150 nm less than 1000 nm in the invention according to claim 1 or 2. If thickness of a conductive layer is set to less than 150 nm, while a conservation characteristic and a cycle characteristic will fall, it regulates in this way because a load characteristic will fall, if thickness of a conductive layer is set to not less than 1000 nm.

[0012] It is characterized by being at least one sort as which the invention according to claim 4 is chosen from a group to which the above-mentioned main part of positive active material changes from a lithium manganic acid ghost, a lithium nickel oxide, lithium iron oxide, a lithium cobalt oxide, and manganese oxide in the invention according to claim 1 to 3. Among this inventions, to achieve the

above objects the invention according to claim 5, On the surface of a main part of positive active material which comprises a powdered metallic oxide, a $** \text{ Li } ***** d_{(002)}$ value prepared for X ray wide angle diffraction a process of forming a ***** conductive layer for graphite-crystals nature carbon coating which is 3.45 Å or less according to a dry process. Positive active material for nonaqueous electrolyte batteries which is excellent in various characteristics shown in claim 1 with such a manufacturing method is producible.

[0013]As for the invention according to claim 6, in the invention according to claim 5, plasma gas phase polymerization process is used as the above-mentioned dry process. When plasma gas phase polymerization process is used as a dry process, there is an advantage that thickness and membranous quality are easily controllable, by controlling various parameters (a gas mass flow, plasma applied power, reaction time, an exhaust pressure, etc.).

[0014]The invention according to claim 7 uses a chain or annular organic compound which has a conjugate double bond in the invention according to claim 5 or 6 as a monomer used in the above-mentioned plasma gas phase polymerization process. Thus, if a chain or annular organic compound which has a conjugate double bond is used as a monomer, there is an advantage that it can be easy to obtain crystalline black lead.

[0015]The invention according to claim 8 uses a fluorinated compound containing carbon, nitrogen, silicon, or sulfur in the invention according to claim 5 to 7 as reactive gas used in the above-mentioned plasma gas phase polymerization process. Thus, since it will become an activity oxidizer in plasma if a fluorinated compound containing carbon etc. is used as reactant gas, dehydrogenation from a monomer is promoted and hydrogen can be selectively drawn out from a monomer.

[0016]

[Embodiment of the Invention]An embodiment of the invention is described below based on drawing 1 – drawing 5. The sectional view of a lamination armor body which uses for the A-A arrowed cross-section of drawing 1 the front view of the nonaqueous electrolyte battery using the positive active material which requires drawing 1 for an embodiment, and drawing 2, and drawing 3 uses for a nonaqueous electrolyte battery, the perspective view of an electrode body which uses drawing 4 for a nonaqueous electrolyte battery, and drawing 5 are the explanatory views of the device used for plasma gas phase polymerization process.

[0017]As shown in drawing 2, the nonaqueous electrolyte battery of this invention has the electrode body 1, and this electrode body 1 is arranged in the storage space 2. This storage space 2 is formed by obturating the upper and lower ends and the center section of the lamination armor body 3 by the sealed parts 4a, 4b, and 4c, respectively, as shown in drawing 1. In the above-mentioned storage space, the electrolysis solution which dissolved 1 mol/l. LiPF₆ in the mixed solvent with which ethylene carbonate (EC) 30 mass part and diethyl carbonate (DEC) 70 mass part were mixed is poured in. The above-mentioned electrode body 1 is produced by winding flatly spirally the anode 5 (thickness: 0.17 mm), the negative electrode 6 (thickness: 0.14 mm) which makes graphite a subject, and the separator (not shown in drawing 4) which estranges these two electrodes, as shown in drawing 4. The above-mentioned anode on the surface of LiCoO₂ which is a metallic oxide (main part of positive active material). The positive active material which provided the graphite-crystals nature carbon coating whose $** \text{ Li } ***** d_{(002)}$ value is 3.39 Å by plasma gas phase polymerization process in X ray wide angle diffraction is constituted as a subject, The above-mentioned separator comprises fine porous membrane (thickness: 0.025 mm) which comprises polyolefin system resin with it. [low and reactivity with an organic solvent, and] [cheap]

[0018]The anode axis (thickness: 20 micrometers) in which the above-mentioned anode 5 comprises aluminium foil or an aluminum mesh here, It has the positive active material layer where the active material was applied to this anode axis, and an anode axis exposed part by which the active material is not applied to the above-mentioned anode axis, and the anode collecting tab 7 which comprises aluminum is connected to the above-mentioned anode axis exposed part. The above-mentioned negative electrode 6 has a negative-electrode axis (thickness: 20 micrometers) which comprises copper, the negative electrode active material layer where the active material was applied to this negative-electrode axis, and a negative-electrode axis exposed part by which the active material is not applied to the above-mentioned negative-electrode axis, and the negative-electrode collecting tab 8 which comprises nickel is connected to the above-mentioned negative-electrode axis exposed

part. And it can take out now to the exterior with both the above-mentioned collecting tabs 7 and 8 by making into electrical energy chemical energy produced inside the cell.

[0019]As shown in drawing 3, a concrete structure of the above-mentioned lamination armor body 3, It is the structure which the resin layers 13 and 13 (thickness: 30 micrometers) which change from polypropylene to both sides of the aluminum layer 11 (thickness: 30 micrometers) respectively via the adhesives layers 12 and 12 (thickness: 5 micrometers) which comprise denaturation polypropylene paste up.

[0020]Here, the cell of the above-mentioned structure was produced as follows.

[Production of an anode] On first, the surface of the main part of positive active material which comprises LiCoO_2 (active material BET=0.6 m^2/g) using a plasma induction device as shown in drawing 5. The $** \text{ Li } ***** d_{(002)}$ value formed in X ray wide angle diffraction the conductive layer which comprises the graphite-crystals nature carbon coating which is 3.39 A.

[0021]The plasma induction device of drawing 5 has the reaction chamber 31, and the electrodes 34a and 34b connected to the RF generator 32 which impresses RF (13.56MH) and induces plasma via the matching unit 33 are formed in this reaction chamber 31. These electrodes 34a and 34b comprise aluminum, and the heater 35 for heating the sample electrode holder 36 in which the sample was laid to the electrode 34b which exists in the bottom among the electrodes 34a and 34b is arranged. The above-mentioned reaction chamber 31 is connected with the monomer cylinder 39 with which the 1,3-butadiene which is a monomer was stored via the gas passageway 38, and this monomer cylinder 39 is connected with the career gas bomb 40 with which argon gas was stored via the gas passageway 46. The above-mentioned reaction chamber 31 is connected with the reactant gas bomb 41 with which NF_3 which is reactive gas was stored via the gas passageway 37. It is connected with the flueway 47 where the flow instruments 43, 44, and 45 which measure the flow of each gas were formed in the three above-mentioned gas passageways 37, 38, and 46, and the exhaust valve 42 for preparing the pressure in the reaction chamber 31 was formed in the above-mentioned reaction chamber 31.

[0022]Heating the sample of the sample electrode holder 36 with the heater 35, in order to manufacture graphite-crystals nature carbon coating using the above-mentioned plasma induction device, exhaust air is performed from the flueway 47 and the inside of the reaction chamber 31 is decompressed. Next, after the temperature of a sample and the pressure in the reaction chamber 31 reach a predetermined value, the 1,3-butadiene from the monomer cylinder 39 is introduced in the reaction chamber 31 with the argon gas from the career gas bomb 40. In parallel to this, NF_3 is introduced in the reaction chamber 31 from the reactant gas bomb 41. Then, plasma is generated between electrode 34a and 34b by the RF generator 32. Thereby, the conductive layer which comprises graphite-crystals nature carbon coating is formed in a specimen surface. The conditions at the time of the graphite-crystals nature carbon coating formation by the above-mentioned plasma gas phase polymerization process are as follows.

[0023]— Gas mass flow monomer (1,3-butadiene) : 20 (sccm)

Carrier gas (argon gas): 20 (sccm)

Reactive gas (NF_3) :40 (sccm)

— reaction pressure: — 100-Pa and sample: — LiCoO_2 and sample electrode-holder temperature: —

450 ** and applied power: — 100W [0024]Next, the positive active material in which the conductive layer which comprises graphite-crystals nature carbon coating was formed in the surface of the main part of positive active material like the above, Acetylene black as a conducting agent and graphite, and polyvinylidenefluoro RAIDO (PVdF) as a binder with a mass ratio. It was made to dissolve in the organic solvent which comprises N-methyl pyrrolidone at a rate of 95.5:1.5:3, and mixed, and the positive-active-material slurry or the positive-active-material paste was produced. Next, in the case of a positive-active-material slurry, the above-mentioned positive-active-material slurry or a positive-active-material paste is used for a die coder or a doctor blade, In the positive-active-material paste, both sides of the band-like anode anode axis which comprises aluminum were plastered using the roller coating method etc., and it formed the positive active material layer. Subsequently, the 0.17-mm-thick anode was produced by removing a positive-active-material slurry or the organic solvent which was required at the time of positive-active-material paste production,

and rolling the polar plate concerned with a roll press machine further by drying in a dryer the polar plate which applied this positive active material. Under the present circumstances, the anode axis exposed part which does not form a positive active material layer was formed in both sides of the above-mentioned anode axis [/ near the above-mentioned anode collecting tab].

[0025][Production of a negative electrode] Black lead as negative electrode active material and polyvinylidenefluoro RAIDO (PVdF) as a binder were dissolved in the organic solvent which comprises N-methyl pyrrolidone at a rate of 90:10 by the weight ratio, it mixed, and the negative-electrode-active-material slurry or the negative-electrode-active-material paste was produced. Next, in the case of the negative-electrode-active-material slurry, in the negative-electrode-active-material paste, both sides of the band-like negative-electrode axis which comprises copper were plastered with the above-mentioned negative-electrode-active-material slurry or the negative-electrode-active-material paste using the roller coating method etc. using a die coder or a doctor blade, and the negative electrode active material layer was formed. Subsequently, the 0.14-mm-thick negative electrode was produced by removing a negative-electrode-active-material slurry or the organic solvent which was required at the time of negative-electrode-active-material paste production, and rolling the polar plate concerned with a roll press machine further by drying in a dryer the polar plate which applied this negative electrode active material. Under the present circumstances, the negative-electrode axis exposed part which does not form a negative electrode active material layer was formed in both sides of the above-mentioned negative-electrode axis [/ near the above-mentioned negative-electrode collecting tab].

[0026][Production of an electrode body] After attaching an anode collecting tab and a negative-electrode collecting tab to both the axes exposed part of the above-mentioned positive and negative poles, respectively, positive and negative poles are arranged via a separator. Under the present circumstances, the center line of two poles is coincided, and is made and arranged. Next, the tape stop of winding and also the outermost periphery part was carried out for positive/negative two poles and a separator flatly spirally using the winder, and the electrode body was produced.

[0027][Production of a cell] pile up the neighborhood of an end in this laminate material, and pile up further, after preparing the sheet shaped laminate material which comprises five layer systems of a resin layer (polypropylene) / adhesives layer / aluminum alloy layer / adhesives layer / resin layer (polypropylene) — the part was welded and the sealed part 4c was formed. Next, the electrode body 1 was inserted into the storage space 2 of this tubed laminate material. Under the present circumstances, the electrode body 1 has been arranged so that both the collecting tabs 7 and 8 may project from one opening of a tubed laminate material. Next, the laminate material of the opening which both the collecting tabs 7 and 8 have projected was welded and closed in this state, and the sealed part 4a was formed. Under the present circumstances, welding was performed using the high-frequency-induction welding device.

[0028]Subsequently, in this state, vacuum stoving (temperature: 105 **) was performed for 2 hours, and the moisture of the laminate material and the electrode body 1 was removed. To then, the mixed solvent with which ethylene carbonate and diethyl carbonate were mixed at a rate of 3:7 with the mass ratio. After pouring in the electrolysis solution which dissolved 1 mol/l. LiPF₆, the nonaqueous electrolyte secondary battery was produced in the above-mentioned sealed part 4a by welding the end of the laminate material of an opposite hand using an ultrasonic welding device, and forming the sealed part 4b.

[0029]As a monomer, it may not limit to 1,3-butadiene and the chain or annular organic compound which has conjugate double bonds, such as 1,3,5-hexatrien, benzene, and biphenyl, may be used. As reactive gas, it cannot limit to NF₃ and the fluorinated compound containing carbon, silicon, or sulfur can also be used.

[0030]As a dry process, it may not limit to plasma gas phase polymerization process, and the method, the vacuum deposition, and the sputtering process which disassemble an organic compound with laser etc. and form membranes may be used, for example. In addition, it is not what is limited to the above-mentioned cobalt acid lithium as a positive electrode material. These complexes, such as a lithium manganic acid ghost, a lithium nickel oxide, lithium iron oxide, or manganese oxide, are used suitably, and carbon black, corks, glassy carbon and carbon fiber, or these baking bodies besides the above-mentioned black lead are suitably used as a negative pole material.

[0031]Solutions with comparatively high specific inductive capacity, such as not only the above-

mentioned thing as a solvent used but propylene carbonate, vinylene carbonate, gamma-butyrolactone, etc., The solvent which mixed hypoviscosity low-boiling point solvents, such as diethyl carbonate, methylethyl carbonate, a tetrahydrofuran, 1,2-dimethoxyethane, 1,3-dioxolane, a 2-methoxy tetrahydrofuran, and diethylether, by the moderate ratio can be used. However, it is desirable for oxidation potential to use the thing more than 4.8V (vs Li/Li⁺) from a point of generation-of-gas control. It is also possible not to limit to the above-mentioned LiPF₆ and to use LiN(C₂F₅SO₂)₂, LiN(CF₃SO₂)₂, LiClO₄, LiBF₄, etc. as electrolyte salt.

[0032]

[Example] The following experiments were conducted in order to show the predominance of this invention. The measuring method in each experiment is as follows.

(1) X ray wide angle diffraction of the sample which carried out carbon coating processing was carried out, and $d_{(002)}$ value LiCoO₂ was asked from the angle of diffraction of the peak of an X diffraction curve.

[0033](2) SEM observation was carried out and it asked for the carbon coating deposited on the thickness glass substrate of carbon coating (conductive layer).

(3) SEM observation of the carbon coating deposited on the deposition rate glass substrate of carbon coating (conductive layer) was carried out, and it asked for the thickness of carbon coating (conductive layer), and it was alike by *(ing) this in reaction time, and asked more.

(4) SEM observation was carried out and it asked for the carbon film deposited on the compactness glass substrate of carbon coating (conductive layer).

[0034](5) Deposit weight LiCoO₂ of carbon coating (conductive layer) was asked according to the weight differences before and behind the reaction in the sample which carried out carbon coating processing.

(6) The sample which carried out carbon coating processing was measured with the powder conductivity meter to powder conductivity LiCoO₂ of carbon coating (conductive layer).

(7) BET specific surface area measurement of the specific surface area positive active material of positive active material was carried out.

[0035][Preliminary experiment 1]

(Example 1) the above — carbon coating was produced like the embodiment of the invention.

(Examples 2-4) As a monomer, 1,3,5-hexatrien, benzene, and biphenyl were used, respectively, and also carbon coating was produced like the above-mentioned Example 1.

(Comparative example 1) Acetylene black of a part for mass, and homogeneous quantity covered with Examples 1-4 What mixed [$d_{(002)}$ value =3.41] with LiCoO₂ was used.

[0036](The contents of an experiment, and experimental result) Since the $d_{(002)}$ value of each carbon coating in the above-mentioned Examples 1-4 and the comparative example 1, compactness, powder conductivity, and the amount of carbonaceous (the comparative examples 1 are only powder conductivity and the amount of carbonaceous) were investigated, those results are shown in Table 1. The flow of the reactive gas (NF₃) in Example 1 – Example 4 was set to 40sccm.

[0037]

[Table 1]

	モノマーの種類	炭素被膜の $d_{(002)}$ 値 (Å)	膜の緻密性	粉末導電率 (S/cm ²)	炭素質量 (質量%)
実施例 1	1,3-アクリジン	3.39	極めて良好	2.6×10 ⁻⁴	0. 9
実施例 2	1,3,5-ヘキatrien	3.39	良好	3.8×10 ⁻⁴	0. 9
実施例 3	ベンゼン	3.41	良好	3.2×10 ⁻⁴	0. 9
実施例 4	ビニル	3.40	良好	3.6×10 ⁻⁴	0. 9
比較例 1	——	——	——	3.9×10 ⁻⁷	0. 9

[0038]Even if it is a case where which monomer is used so that clearly from Table 1, in Examples 1-

4, a $d_{(002)}$ value is low and it turns out that a ** Li ***** $d_{(002)}$ value can obtain graphite-crystals nature carbon coating of 3.45 Å or less to X ray wide angle diffraction.

[0039]In Examples 1-4, although the comparative example 1 and the amount of carbonaceous were tales doses (0.9 mass %), powder conductivity is $2.6 \times 10^{-4} - 3.6 \times 10^{-4}$ S/cm, and showed the value higher triple figures than the powder conductivity (3.9×10^{-7} S/cm) of the comparative example 1. Therefore, in the thing of Examples 1-4, it turns out that it has the outstanding electron conductivity. In particular, in Example 1 using 1,3-butadiene as a monomer, membranous compactness is very good and powder conductivity also showed 2.6×10^{-4} S/cm and a very high value.

[0040][Preliminary experiment 2] Since various flows of NF_3 which is reactive gas were changed, carbon coating was produced, using 1,3-butadiene as a monomer and the $d_{(002)}$ value of each carbon coating, powder conductivity, and a deposition rate were investigated, the result is shown in drawing 6 and drawing 7. When measuring a $d_{(002)}$ value and powder conductivity, the sample which made thickness of each carbon coating regularity (300 nm) was used.

[0041]The flow of NF_3 followed on increasing, the $d_{(002)}$ value decreased, and powder conductivity increased so that clearly from drawing 6 and drawing 7, but as for a $d_{(002)}$ value and powder conductivity, the change became small when the flow of NF_3 was set to 40 or more sccm. Although the compactness of carbon coating became good when the flow of NF_3 increased, the deposition rate fell rapidly, and when the flow of NF_3 was set to 80sccm, it did not deposit at all.

[0042][This experiment 1]

(Example 5) the above — the cell was produced like the embodiment of the invention. The thickness of carbon coating is 300 nm.

(Examples 6 and 7) The $d_{(002)}$ value was 3.41 or 3.45 Å, respectively, and also the cell was produced like the above-mentioned Example 5.

(Comparative example 2) The $d_{(002)}$ value was 3.47 Å, and also the cell was produced like the above-mentioned Example 5.

[0043](Comparative example 3) The anode was produced as follows and also the cell was produced like the above-mentioned Example 1. LiCoO_2 (active material BET=0.6m²/g) as positive active material, and acetylene black as a conducting agent [$d_{(002)}$ value =3.41 Å] And graphite [$d_{(002)}$ value =3.35 Å] Polyvinylidenefluoro RAIDO (PVdF) as a binder with a mass ratio. It was made to dissolve in the organic solvent which comprises N-methyl pyrrolidone at a rate of 92:5:3, mixed, and produced like the manufacturing method of the anode in said embodiment of the invention except having produced the positive-active-material slurry or the positive-active-material paste.

[0044](The contents of an experiment, and experimental result) In the above-mentioned Examples 5-7 and the comparative examples 2 and 3, since 3C / 1C efficiency (load characteristic), and powder conductivity were investigated, the result is shown in Table 2 and drawing 8. In Table 2, discharge average operating potential (it abbreviates to operating potential hereafter) when it discharges with the current of 3C, the positive active material BET, and carbon weight are also indicated collectively.

[0045]Here, the examination of the load characteristic was done as follows.

- Charge condition charge was made into constant current constant potential charge, and it charged to the cell voltage 4.2V by 500-mA constant current, and after 4.2V attainment was charged until the current value was set to 25 mA with the constant voltage.
- By two sorts of 500 mA (1C) and 1500 mA (3C), discharging condition discharge current was discharged to the cell voltage 2.75V.
- It computed by service capacity xat time of service capacity / 1C discharge at time of calculation 3C discharge 100 (%).

[0046]

[Table 2]

	炭素被覆処理の有無	炭素被膜の $d_{(002)}$ 値 (Å)	活物質BET (m ² /g)	3C/1C 効率 (%)	作動電圧 (V)	粉末導電率 (S/cm ²)	炭素質量 (質量%)
実施例 5	有	3.39	0.56	91	3.55	2.7×10^{-4}	2.4
実施例 6		3.41	0.55	87	3.55	1.9×10^{-4}	2.5
実施例 7		3.45	0.57	79	3.54	1.8×10^{-4}	2.4
比較例 2	有	3.47	0.53	52	3.49	1.8×10^{-5}	2.4
比較例 3	無	3.38	0.60	72	3.52	2.8×10^{-7}	5.0

尚、比較例 3における炭素被膜の $d_{(002)}$ 値は、アセチレンブラックとグラファイトとを 2:3 の割合で混合したものの値である。

[0047]It is admitted that the $d_{(002)}$ value of the positive active material which carried out carbon coating processing takes for becoming small, and powder conductivity becomes good, and 3C / 1C efficiency is also improving so that clearly from Table 2 and drawing 8. Although a $d_{(002)}$ value is large and there are moreover few amounts of carbonaceous compared with the comparative example 3 when a $d_{(002)}$ value is 3.45 Å or less (when it is Examples 1-3), powder conductivity becomes good, and 3C / 1C efficiency also improves, and things are accepted. Only what only mixes a conducting agent mechanically like before by this shows that it is [the arrangement state of conductive material] better to form a conductive layer by plasma gas phase polymerization process like this invention. Since Examples 5-7 have few amounts of carbonaceous compared with the comparative example 3, it also turns out that operating potential is high.

[0048]Since electron conductivity becomes good as a $d_{(002)}$ value becomes small, it is admitted that operating potential is rising and it is further admitted by arranging carbon coating in the crevice of LiCoO₂ that the positive active material BET is also small. It turns out that it is preferred to regulate so that a conductive layer may be formed by plasma gas phase polymerization process and a $d_{(002)}$ value may be 3.45 Å or less from the above thing.

[0049][This experiment 2]

(Examples 8-12) and also the thickness (it abbreviates to tunic thickness hereafter) of carbon coating shall be 90, 150, 300, and 600 or 1000 Å, respectively — the above — the cell was produced like the embodiment of the invention. The $d_{(002)}$ value of carbon coating is 3.39 Å.

(Comparative examples 4 and 5) The amount of carbonaceous was made into 3.5 mass % and 4.5 mass %, respectively, and also the cell was produced like the above-mentioned comparative example 3.

(Comparative example 6) The cell was produced like the above-mentioned comparative example 3. (The contents of an experiment, and experimental result) In the above-mentioned Examples 8-12 and the comparative examples 4-6, since 3C / 1C efficiency (load characteristic), and the capacity survival rate (cycle characteristic) after 300 cycles were investigated, the result is shown in Table 3 and drawing 9. In Table 3, the positive active material BET, a positive-active-material capacity factor, and carbon weight are also indicated collectively.

[0050]Here, the examination of the cycle characteristic was done as follows.

– Charge condition charge was made into constant current constant potential charge, and it charged to the cell voltage 4.2V by 500-mA constant current, and after 4.2V attainment was charged until the current value was set to 25 mA with the constant voltage.

– Discharging condition discharge current was 500 mA (1C), and it discharged to the cell voltage 2.75V.

– The calculation above-mentioned charge and discharge were computed by capacity ×100 (%) after the capacity / 1 cycle of a 300 cycle repetition and a 300 cycle eye.

[0051]

[Table 3]

	炭素被覆処理の有無	被膜厚み (nm)	活物質BET (m ² /g)	活物質利用率(%)	3C/1C 効率(%)	300サイクル後の容量残存率(%)	炭素質量(質量%)
実施例8	有	90	0.59	96	93	78	1.8
実施例9		150	0.58	97	91	89	2.0
実施例10		300	0.56	96	91	92	2.4
実施例11		600	0.52	97	88	90	3.4
実施例12		1000	0.51	96	74	88	4.5
比較例4	無	—	0.60	92	68	76	3.5
比較例5		—		94	70	82	4.5
比較例6		—		95	72	86	5.0

[0052]So that clearly from Table 3 in Examples 8–12. Since tunic thickness's taking for increasing and the positive active material's BET decreasing in number and Examples 8–12 say that the capacity factor of positive active material is high rather than the comparative examples 4–6, in Examples 8–12, it is guessed that they are those in which uniform carbon coating is formed.

[0053]Since tunic thickness follows on becoming small and ion conductivity improves so that clearly from Table 3 and drawing 9, it is admitted that 3C / 1C efficiency is improving. When tunic thickness is 600 nm or less, 3C / 1C efficiency is not less than 88%, but when tunic thickness is 1000 nm, specifically, 3C / 1C efficiency is falling to 74%. On the other hand, Example 10 of the capacity survival rate after 300 cycles whose tunic thickness is 300 nm is a peak price.

Falling, even if thicker than it and thin is admitted.

From the above thing, in order to raise both a cycle characteristic and a load characteristic, tunic thickness is understood that it is desirable that it is [not less than 150 nm] less than 1000 nm.

[0054][This experiment 3]

(Examples 13–16) and also tunic thickness shall be 90, 150, and 300 or 600 A, respectively — the above — the cell was produced like the embodiment of the invention. The $d_{(002)}$ value of carbon coating is 3.39 A.

(Comparative examples 7 and 8) The amount of carbonaceous was made into 3.5 mass % and 4.5 mass %, respectively, and also the cell was produced like the above-mentioned comparative example 3.

(Comparative example 9) The cell was produced like the above-mentioned comparative example 3. (The contents of an experiment, and experimental result) Since the conservation characteristic (gas volume and remaining capacity) and the thermal characteristic in Examples 13–16 and the comparative examples 7–9 were investigated, the result is shown in Table 4. In Table 4, the positive active material BET and carbon weight are also indicated collectively.

[0055]Here, the examination of the conservation characteristic saved each cell for four days in an 80 ** thermostat by the charging state, and measured the gas yield and remaining capacity (cell capacity) after preservation. The charge condition of each cell and the discharging condition at the time of remaining capacity measurement are as follows.

– Charge condition charge was made into constant current constant potential charge, and it charged to the cell voltage 4.2V by 500-mA constant current, and after 4.2V attainment was charged until the current value was set to 25 mA with the constant voltage.

– Discharging condition discharge current was 500 mA (1C), and it discharged to the cell voltage 2.75V.

[0056]After the examination of the thermal characteristic having charged each cell (the number of samples is three pieces each) on the charge condition of the above-mentioned conservation characteristic, and the same conditions, having attached the thermo couple to the battery surface and carrying out temperature up to 160 ** with the heating rate of 5 ** / min, it held this state and checked the existence of abnormalities by viewing.

[0057]

[Table 4]

	炭素被覆処理の有無	炭素被膜のd _{90%} 値(Å)	被膜厚み(μm)	炭素質量(質量%)	活物質BET(m ² /g)	保存特性		サーマル特性
						ガス量(ml)	残存容量(mAh)	
実施例13	有	3.39	90	1.8	0.59	2.0	78	異常無し
実施例14			150	2.0	0.56	1>	82	
実施例15			300	2.4	0.56	1>	81	
実施例16			600	3.4	0.52	1>	83	
比較例7	無	3.38	—	3.5	0.60	4.5	75	封止部からのガス流出を検出
比較例8			—	4.5		4.7	76	
比較例9			—	5.0		4.4	78	

尚、比較例7～9における炭素被膜のd_{90%}値は、アセチレンブラックとグラファイトとを2:3の割合で混合したものの値である。

[0058]It is admitted that Examples 13–16 are excellent in a conservation characteristic and the thermal characteristic compared with the comparative examples 7–9 so that clearly from Table 4. In Examples 13–16, since a uniform conductive layer is formed in the surface of the main part of positive active material of plasma gas phase polymerization process, a labile point decreases, and this is considered to be because for the oxidation reaction in the interface of an anode board and an electrolysis solution to have been inhibited.

[0059]Although the gas yield at the time of preservation increases a little in Example 13 with as small tunic thickness as 90 nm, tunic thickness of the gas yield at the time of preservation has decreased extremely in not less than 150-nm Examples 14–16. As for this point to tunic thickness, it is desirable that it is not less than 150 nm.

[0060]

[Effect of the Invention]As explained above, in this invention, the electronic conductive state of a metallic oxide and a carbon material is made good.

Therefore, the side reaction accompanying oxidation of an electrolysis solution is inhibited by being able to aim at improvement in the capacity factor of positive active material, and improvement in a load characteristic and a cycle characteristic, and fully covering a labile point, The conservation characteristic of a cell and thermal stability can be improved, moreover, the addition of a carbon material is controlled and the outstanding effect that the anode capacity per volume can fall or it can prevent that the operating potential of a cell falls is done so.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-298847
(P2002-298847A)

(43)公開日 平成14年10月11日 (2002.10.11)

(51)Int.Cl.
H 01 M 4/58
4/02

識別記号

F I
H 01 M 4/58
4/02

テ-マコ-ト (参考)
5 H 0 5 0
C

審査請求 未請求 請求項の数 8 OL (全 11 頁)

(21)出願番号 特願2001-101275(P2001-101275)

(22)出願日 平成13年3月30日 (2001.3.30)

(71)出願人 000001889
三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 高橋 健太郎
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74)代理人 100101823
弁理士 大前 要

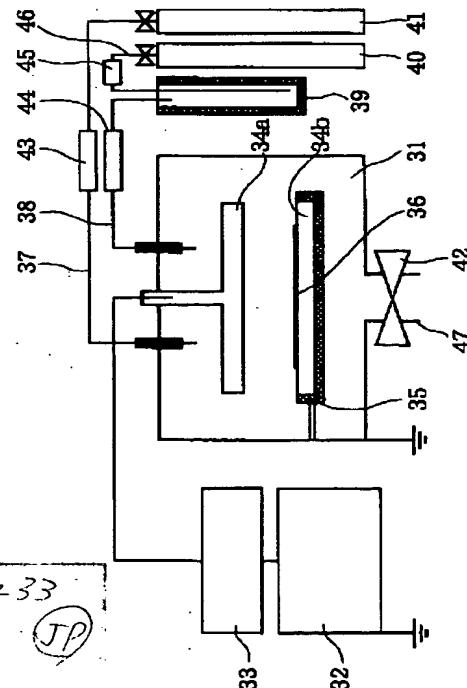
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質電池用正極活物質及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 金属酸化物と炭素材料との電子導電状態を良好とすることにより、正極活物質の利用率の向上と、負荷特性及びサイクル特性の向上とを図り、且つ、反応活性点を十分に覆うことにより電解液の酸化に伴う副反応を抑制して、電池の保存特性や熱安定性を向上し、しかも、炭素材料の添加量を抑制して体積当たりの正極容量が低下するのを防止しうる非水電解質電池用正極活物質及びその製造方法の提供を目的とする。

【解決手段】 粉末状の金属酸化物から成る正極活物質本体と、炭素材料から成り上記正極活物質本体の表面に存在する導電層とを備えた非水電解質電池用正極活物質において、上記導電層はドライプロセスにより成膜され、且つX線広角回折により求めたd(002) 値が3.45オングストローム以下である黒鉛結晶性炭素被膜から成ることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 粉末状の金属酸化物から成る正極活物質本体と、炭素材料から成り上記正極活物質本体の表面に存在する導電層とを備えた非水電解質電池用正極活物質において、上記導電層はドライプロセスにより成膜され、且つX線広角回折により求めたd(002) 値が3.45オングストローム以下である黒鉛結晶性炭素被膜から成ることを特徴とする非水電解質電池用正極活物質。

【請求項2】 上記黒鉛結晶性炭素被膜で覆われた上記金属酸化物の比表面積は、該金属酸化物単体での比表面積よりも小さい、請求項1記載の非水電解質電池用正極活物質。

【請求項3】 上記導電層の厚みが、150nm以上1000nm未満に規制される、請求項1又は2記載の非水電解質電池用正極活物質。

【請求項4】 上記正極活物質本体は、リチウムマンガン酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウム鉄酸化物、リチウムコバルト酸化物、及び酸化マンガンから成る群から選択される少なくとも1種である、請求項1～3記載の非水電解質電池用正極活物質。

【請求項5】 粉末状の金属酸化物から成る正極活物質本体の表面に、X線広角回折により求めたd(002) 値が3.45オングストローム以下である黒鉛結晶性炭素被膜をから成る導電層をドライプロセスにより成膜する工程を備えたことを特徴とする非水電解質電池用正極活物質の製造方法。

【請求項6】 上記ドライプロセスとして、プラズマ気相重合法が用いられる、請求項5記載の非水電解質電池用正極活物質の製造方法。

【請求項7】 上記プラズマ気相重合法において使用されるモノマーとして、共役二重結合を有する鎖状若しくは環状の有機化合物を用いる、請求項5又は6記載の非水電解質電池用正極活物質の製造方法。

【請求項8】 上記プラズマ気相重合法において使用される反応性ガスとして、炭素、窒素、珪素、硫黄のいずれかを含むフッ素化物を用いる、請求項5～7記載の非水電解質電池用正極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、粉末状の金属酸化物から成る正極活物質本体と、炭素材料から成り上記正極活物質本体の表面に存在する導電層とを備えた非水電解質電池用正極活物質及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、LiCoO₂等のリチウム含有遷移金属酸化物等の金属酸化物を正極活物質とする一方、金属リチウム又はリチウムイオンを吸蔵、放出し得る合金、酸化物又は黒鉛、コークス等の炭素材料を負極活物質とする非水電解質電池が、高容量化が可能な電池とし

て注目されている。上記構成の電池において、正極活物質である金属酸化物は比導電率が低いため、一般的に導電剤としての炭素材料が必要とされるが、金属酸化物と炭素材料との混合状態や、この混合状態に起因する両者間の電子導電状態によって、電池の諸特性に影響がある。

【0003】 ここで、従来の如く、金属酸化物と炭素材料とを単に混ぜ合わせるような機械的な混合方法では、金属酸化物と炭素材料とが接触しているだけであるので両者間の電子導電状態が不十分となる部分が生じる。このため、当該部分において金属酸化物に電子が供給されず、過電圧の増大を引き起こす結果、正極活物質である金属酸化物の利用率の低下や、負荷特性及びサイクル特性の低下を招くという課題を有していた。加えて、金属酸化物には反応活性点が存在するが、上記の方法で製造した場合には、炭素材料によって上記反応活性点を十分に覆うことができない。このため、正極と電解液との間で電解液の酸化に伴う副反応が生じて、電池の保存特性や熱安定性が低下する。

【0004】 このようなことを考慮して、炭素材料の添加量を増やすことにより上記課題を解決することも考えられるが、当該方法を用いた場合には、炭素材料の添加量を増やした分だけ金属酸化物の量が減少するため、体積当たりの正極容量が低下すると共に、炭素材料の添加量が増大するため、炭素材料との混成電位により電池の作動電圧が低下するという課題を有していた。

【0005】 そこで、例えば、特開昭61-214362号公報に示されるように、二酸化マンガン（金属酸化物）を正に、りん状黒鉛を負に帯電させ、二酸化マンガン粒子の表面にりん状黒鉛を吹き付けて、二酸化マンガンの粒子表面に黒鉛層を形成するような方法や、特開平7-36332号公報に示されるように、二酸化マンガンと人造黒鉛とを吸着させて仮付着を行い、これらに遠心力を与えて、二酸化マンガンと人造黒鉛との粒径比が10⁻¹～10⁻⁵で、二酸化マンガンを覆う人造黒鉛の被覆率を0.5～15%とするような正極活物質が提案されている。しかしながら、これらの方法であっても、金属酸化物と炭素材料とを機械的に混合しているに過ぎず、上記課題を解決するには十分ではない。

【0006】 【発明が解決しようとする課題】 本発明は、以上の事情に鑑みなされたものであって、金属酸化物と炭素材料との電子導電状態を良好とすることにより、正極活物質の利用率の向上と、負荷特性及びサイクル特性の向上とを図り、且つ、反応活性点を十分に覆うことにより電解液の酸化に伴う副反応を抑制して、電池の保存特性や熱安定性を向上し、しかも、炭素材料の添加量を抑制して、体積当たりの正極容量が低下するのを防止し且つ電池の作動電圧の低下を抑制しうる非水電解質電池用正極活物質及びその製造方法の提供を目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するためには、本発明のうちで請求項1記載の発明は、粉末状の金属酸化物から成る正極活物質本体と、炭素材料から成り上記正極活物質本体の表面に存在する導電層とを備えた非水電解質電池用正極活物質において、上記導電層はドライプロセスにより成膜され、且つX線広角回折により求めたd(002)値が3.45オングストローム以下である黒鉛結晶性炭素被膜から成ることを特徴とする。

【0008】ドライプロセスにより成膜された導電層は均一な薄膜であり、しかも正極活物質本体の凹凸に対して回り込み良く成膜できるので、正極活物質本体と導電層との電子導電状態を良好とすることができ、これにより正極活物質の利用率の向上と、負荷特性及びサイクル特性の向上とを図ることができる。また、正極活物質本体の凹凸に対して回り込み良く成膜できるということから、反応活性点を十分に覆うことができるので、電解液の酸化に伴う副反応を抑制し、電池の保存特性や熱安定性が向上する。加えて、導電層は均一な薄膜であるということから、炭素材料の添加量を抑制することができる10ので、体積当たりの正極容量が低下したり電池の作動電圧の低下するのを防止することができる。

【0009】尚、導電層として、X線広角回折により求めたd(002)値が3.45オングストローム以下である黒鉛結晶性炭素被膜に限定するのは、d(002)値が3.45オングストロームを越えると、電子導電性が低下するからである。ここで、d(002)値とは、002面における面間隔をいう。また、ドライプロセスとは、金属酸化物と炭素材料とを単に混ぜ合わせるような方法、金属酸化物を正に、炭素材料を負に帯電させ、金属酸化物粒子の表面に炭素材料を吹き付けて、金属酸化物の粒子表面に炭素被膜を形成する方法、金属酸化物と炭素材料とを吸着させて仮付着を行い、これらに遠心力を与えて、金属酸化物を炭素被膜で覆う方法等の機械的な混合方法を除く意味である。

【0010】また、請求項2記載の発明は請求項1記載の発明において、上記黒鉛結晶性炭素被膜で覆われた上記金属酸化物の比表面積は、該金属酸化物単体での比表面積よりも小さいことを特徴とする。ドライプロセスにより成膜された導電層は金属酸化物（正極活物質本体）の凹凸に対して回り込み良く成膜できるので、導電層で覆われた金属酸化物は、該金属酸化物単体での比表面積よりも小さくなる。

【0011】また、請求項3記載の発明は請求項1又は2記載の発明において、上記導電層の厚みが、150nm以上1000nm未満に規制されることを特徴とする。このように規制するのは、導電層の厚みが150nm未満になると保存特性やサイクル特性が低下する一方、導電層の厚みが1000nm以上になると負荷特性が低下するからである。

【0012】また、請求項4記載の発明は請求項1～3記載の発明において、上記正極活物質本体は、リチウムマンガン酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウム鉄酸化物、リチウムコバルト酸化物、及び酸化マンガンから成る群から選択される少なくとも1種であることを特徴とする。また、上記目的を達成するために、本発明のうちで請求項5記載の発明は、粉末状の金属酸化物から成る正極活物質本体の表面に、X線広角回折により求めたd(002)値が3.45オングストローム以下である黒鉛結晶性炭素被膜をから成る導電層をドライプロセスにより成膜する工程を備えたことを特徴とする。このような製造方法により、請求項1に示した諸特性に優れる非水電解質電池用正極活物質を作製することができる。

【0013】また、請求項6記載の発明は請求項5記載の発明において、上記ドライプロセスとして、プラズマ気相重合法が用いられるることを特徴とする。ドライプロセスとしてプラズマ気相重合法を用いた場合には、各種パラメータ（ガス流量、プラズマ印加電力、反応時間、排気圧等）を制御することにより、膜厚や膜質を容易に制御することができるという利点がある。

【0014】また、請求項7記載の発明は請求項5又は6記載の発明において、上記プラズマ気相重合法において使用されるモノマーとして、共役二重結合を有する鎖状若しくは環状の有機化合物を用いることを特徴とする。このように、モノマーとして共役二重結合を有する鎖状若しくは環状の有機化合物を用いれば、結晶性黒鉛を得られ易いという利点がある。

【0015】また、請求項8記載の発明は請求項5～7記載の発明において、上記プラズマ気相重合法において使用される反応性ガスとして、炭素、窒素、珪素、硫黄のいずれかを含むフッ素化物を用いることを特徴とする。このように、反応ガスとして炭素等を含むフッ素化物を用いれば、プラズマ中で活性な酸化剤となるので、モノマーからの脱水素反応が促進され、モノマーから選択的に水素を引き抜くことができる。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を、図1～図5に基づいて、以下に説明する。図1は実施の形態に係る正極活物質を用いた非水電解質電池の正面図、図2は図1のA-A線矢視断面図、図3は非水電解質電池に用いるラミネート外装体の断面図、図4は非水電解質電池に用いる電極体の斜視図、図5はプラズマ気相重合法に用いる装置の説明図である。

【0017】図2に示すように、本発明の非水電解質電池は電極体1を有しており、この電極体1は収納空間2内に配置されている。この収納空間2は、図1に示すように、ラミネート外装体3の上下端と中央部とをそれぞれ封止部4a・4b・4cで封口することにより形成される。また、上記収納空間内には、エチレンカーボネート(EC)30質量部とジエチルカーボネート(DE

C) 70質量部とが混合された混合溶媒に、1モル／リットルのLiPF₆を溶解した電解液が注液されている。また、上記電極体1は、図4に示すように、正極5(厚み: 0.17mm)と、グラファイトを主体とする負極6(厚み: 0.14mm)と、これら両電極を離間するセパレータ(図4においては図示せず)とを偏平渦巻き状に巻回することにより作製される。上記正極は、金属酸化物(正極活物質本体)であるLiCoO₂の表面に、X線広角回折により求めたd(002)値が3.39オングストロームである黒鉛結晶性炭素被膜をプラズマ気相重合法により設けた正極活物質を主体として構成され、また、上記セパレータは、有機溶媒との反応性が低く、且つ安価なポリオレフィン系樹脂から成る微多孔膜(厚み: 0.025mm)から構成されている。

【0018】ここで、上記正極5は、アルミニウム箔又はアルミニウムメッシュから成る正極芯体(厚み: 20μm)と、この正極芯体に活物質が塗布された正極活物質層と、上記正極芯体に活物質が塗布されていない正極芯体露出部とを有し、上記正極芯体露出部にはアルミニウムから成る正極集電タブ7が接続されている。また、上記負極6は、銅から成る負極芯体(厚み: 20μm)と、この負極芯体に活物質が塗布された負極活物質層と、上記負極芯体に活物質が塗布されていない負極芯体露出部とを有し、上記負極芯体露出部にはニッケルから成る負極集電タブ8が接続されている。そして、上記両集電タブ7・8により、電池内部で生じた化学エネルギーを電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。

【0019】尚、図3に示すように、上記ラミネート外套体3の具体的な構造は、アルミニウム層11(厚み: 30μm)の両面に、各々、変性ポリプロピレンから成る接着剤層12・12(厚み: 5μm)を介してポリプロピレンから成る樹脂層13・13(厚み: 30μm)が接着される構造である。

【0020】ここで、上記構造の電池を、以下のようにして作製した。

【正極の作製】先ず、図5に示すような、プラズマ誘起装置を用いて、LiCoO₂(活物質BET=0.6m²/g)から成る正極活物質本体の表面に、X線広角回折により求めたd(002)値が3.39オングストロームである黒鉛結晶性炭素被膜から成る導電層を形成した。

【0021】図5のプラズマ誘起装置は、反応室31を有しており、この反応室31内には、RF(13.56MHz)を印加してプラズマを誘起させるRF発生器32にマッチングユニット33を介して接続された電極34a・34bが設けられている。これら電極34a・34bはアルミニウムから成り、電極34a・34bのうち下側に存在する電極34bには、試料が載置された試料ホルダー36を加熱するためのヒーター35が配置されている。また、上記反応室31は、モノマーである1,

3-ブタジエンが貯留されたモノマーポンベ39と、ガス通路38を介して接続されており、このモノマーポンベ39はアルゴンガスが貯留されたキャリアガスポンベ40と、ガス通路46を介して接続されている。更に、上記反応室31は、反応性ガスであるNF₃が貯留された反応性ガスポンベ41と、ガス通路37を介して接続されている。上記3つのガス通路37・38・46には、各ガスの流量を測定する流量計43・44・45が設けられ、また、上記反応室31には、反応室31内の圧力を調製するための排気弁42が設けられた排気通路47と接続されている。

【0022】上記プラズマ誘起装置を用いて黒鉛結晶性炭素被膜を製造するには、ヒーター35により試料ホルダー36の試料を加熱しつつ、排気通路47から排気を行って反応室31内を減圧する。次に、試料の温度と反応室31内の圧力とが所定値に達した後、キャリアガスポンベ40からのアルゴンガスと共に、モノマーポンベ39からの1,3-ブタジエンを反応室31内に導入する。これと並行して、反応性ガスポンベ41からNF₃を反応室31内に導入する。この後、RF発生器32により電極34a・34b間にプラズマを発生させる。これにより、試料表面に黒鉛結晶性炭素被膜から成る導電層が形成される。尚、上記プラズマ気相重合法による黒鉛結晶性炭素被膜形成時の条件は、以下の通りである。

【0023】・ガス流量

モノマー(1,3-ブタジエン): 20 (scm)
キャリアガス(アルゴンガス): 20 (scm)
反応性ガス(NF₃): 40 (scm)

- ・反応圧力: 100Pa
- ・試料: LiCoO₂
- ・試料ホルダー温度: 450°C
- ・印加電力: 100W

【0024】次に、上記の如く、正極活物質本体の表面に黒鉛結晶性炭素被膜から成る導電層が形成された正極活物質と、導電剤としてのアセチレンブラック及びグラファイトと、結着剤としてのポリビニリデンフルオロライド(PVdF)とを質量比で、95.5:1.5:3の割合でN-メチルピロリドンから成る有機溶剤に溶解させて混合し、正極活物質スラリー或いは正極活物質ペーストを作製した。次に、上記正極活物質スラリー或いは正極活物質ペーストを、正極活物質スラリーの場合はダイコーダー又はドクターブレード等を用い、正極活物質ペーストの場合はローラコーティング法等を用いて、アルミニウムから成る帯状の正極正極芯体の両面に塗着し、正極活物質層を形成した。次いで、この正極活物質を塗布した極板を乾燥機中で乾燥させることにより、正極活物質スラリー或いは正極活物質ペースト作製時に必要であった有機溶剤を除去し、更に当該極板をロールプレス機にて圧延することにより、厚みが0.17mmの正極を作製した。この際、上記正極集電タブの近傍にお

ける上記正極芯体の両面には、正極活物質層を形成しない正極芯体露出部を形成した。

【0025】〔負極の作製〕負極活物質としての黒鉛と、結着剤としてのポリビニリデンフルオロライド(PVF)とを重量比で、90:10の割合でN-メチルピロリドンから成る有機溶剤に溶解させて混合し、負極活物質スラリー或いは負極活物質ペーストを作製した。次に、上記負極活物質スラリー或いは負極活物質ペーストを、負極活物質スラリーの場合はダイコーダー又はドクターブレード等を用い、負極活物質ペーストの場合はローラコーティング法等を用いて、銅から成る帯状の負極芯体の両面に塗着し、負極活物質層を形成した。次いで、この負極活物質を塗布した極板を乾燥機中で乾燥させることにより、負極活物質スラリー或いは負極活物質ペースト作製時に必要であった有機溶剤を除去し、更に当該極板をロールプレス機にて圧延することにより、厚みが0.14mmの負極を作製した。この際、上記負極集電タブの近傍における上記負極芯体の両面には、負極活物質層を形成しない負極芯体露出部を形成した。

【0026】〔電極体の作製〕上記正負極の両芯体露出部に、それぞれ正極集電タブと負極集電タブとを取り付けた後、正負極をセパレータを介して配置する。この際、両極の中心線を一致させるようにして配置する。次に、巻き取り機を用いて正負両極及びセパレータを偏平渦巻状に巻回し、更に最外周部をテープ止めして電極体を作製した。

【0027】〔電池の作製〕樹脂層(ポリプロピレン)／接着剤層／アルミニウム合金層／接着剤層／樹脂層(ポリプロピレン)の5層構造から成るシート状のラミネート材を用意した後、このラミネート材における端部近傍同士を重ね合わせ、更に、重ね合わせ部を溶着して、封止部4cを形成した。次に、この筒状のラミネート材の収納空間2内に電極体1を挿入した。この際、筒状のラミネート材の一方の開口部から両集電タブ7・8が突出するように電極体1を配置した。次に、この状態で、両集電タブ7・8が突出している開口部のラミネート材を溶着して封止し、封止部4aを形成した。この際、溶着は高周波誘導溶着装置を用いて行った。

【0028】次いで、この状態で、真空加熱乾燥(温度:105°C)を2時間行い、ラミネート材及び電極体1の水分を除去した。この後、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとが質量比で3:7の割合で混合された混合溶媒に、1モル/リットルのLiPF6を溶解した電解液を注液した後、上記封止部4aとは反対側のラミネート材の端部を超音波溶着装置を用いて溶着し、封止部4bを形成することにより、非水電解質二次電池を作製した。

【0029】尚、モノマーとしては、1,3-ブタジエンに限定するものではなく、1,3,5-ヘキサトリエン、ベンゼン、ビフェニル等の共役二重結合を有する鎖

状若しくは環状の有機化合物を用いても良い。また、反応性ガスとしてはNF3に限定するものではなく、炭素、珪素、硫黄のいずれかを含むフッ素化物等を用いることもできる。

【0030】更に、ドライプロセスとしては、プラズマ気相重合法に限定するものではなく、例えは、レーザー等により有機化合物を分解して成膜する方法、蒸着法、スパッタリング法を用いても良い。加えて、正極材料としては上記コバルト酸リチウムに限定するものではなく、リチウムマンガン酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウム鉄酸化物、又は酸化マンガン等或いはこれらの複合体が好適に用いられ、また負極材料としては上記黒鉛の他、カーボンブラック、コークス、ガラス状炭素、炭素繊維或いはこれらの焼成体等が好適に用いられる。

【0031】また、用いられる溶媒としては上記のものに限らず、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、アーブチロラクトンなどの比較的比誘電率が高い溶液と、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジオキソラン、2-メトキシテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等の低粘度低沸点溶媒とを適度な比率で混合した溶媒を用いることができる。但し、ガス発生抑制の点から、酸化電位が、4.8V(v s Li/Li⁺)以上のものを用いるのが望ましい。また、電解質としては、上記LiPF6に限定するものではなく、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)₂、LiClO₄、LiBF₄等を用いることも可能である。

【0032】

【実施例】本発明の優位性を示すために、以下の実験を行った。尚、各実験における測定方法は、以下の通りである。

(1) d(002) 値

LiCoO₂に炭素被覆処理した試料をX線広角回折し、X線回折曲線のピークの回折角から求めた。

(2) 炭素被膜(導電層)の膜厚

ガラス基板上に析出させた炭素被膜をSEM観察して求めた。

(3) 炭素被膜(導電層)の析出速度

ガラス基板上に析出させた炭素被膜をSEM観察して炭素被膜(導電層)の膜厚を求め、これを反応時間で除することにより求めた。

(4) 炭素被膜(導電層)の緻密性

ガラス基板上に析出させた炭素膜をSEM観察して求めた。

(5) 炭素被膜(導電層)の析出重量

LiCoO₂に炭素被覆処理した試料における反応前後の重量差により求めた。

(6) 炭素被膜(導電層)の粉末導電率

LiCoO_2 に炭素被覆処理した試料を粉末導電率計にて測定した。

(7) 正極活物質の比表面積

正極活物質を BET 比表面積測定した。

【0035】【予備実験 1】

(実施例 1) 上記発明の実施の形態と同様にして、炭素被膜を作製した。

(実施例 2~4) モノマーとして、それぞれ 1, 3, 5-ヘキサトリエン、ベンゼン、ビフェニルを用いた他は、上記実施例 1 と同様にして、炭素被膜を作製した。 10

(比較例 1) 実施例 1~4 で被覆された質量分と同質量

	モノマーの種類	炭素被膜の $d_{(002)}$ 値 (Å)	膜の緻密性	粉末導電率 (S/cm ²)	炭素質量 (質量%)
実施例 1	1,3-ヘキサトリエン	3.39	極めて良好	2.6×10^{-4}	0.9
実施例 2	1,3,5-ヘキサトリエン	3.39	良好	3.8×10^{-4}	0.9
実施例 3	ベンゼン	3.41	良好	3.2×10^{-4}	0.9
実施例 4	ビフェニル	3.40	良好	3.6×10^{-4}	0.9
比較例 1	—	—	—	3.9×10^{-7}	0.9

【0038】表 1 から明らかなように、いずれのモノマーを用いた場合であっても、実施例 1~4 では $d_{(002)}$ 値が低く、X 線広角回折により求めた $d_{(002)}$ 値が 3.45 オングストローム以下の黒鉛結晶性炭素被膜を得られることが分かる。

【0039】また、実施例 1~4 では、比較例 1 と炭素質量が同量 (0.9 質量%) であるにも関わらず、粉末導電率は 2.6×10^{-4} ~ 3.6×10^{-4} S/cm であり、比較例 1 の粉末導電率 (3.9×10^{-7} S/cm) 30 より 3 倍高い値を示した。したがって、実施例 1~4 のものでは、優れた電子導電性を有していることがわかる。特に、モノマーとして 1, 3-ヘキサトリエンを用いた実施例 1 では、膜の緻密性が極めて良好であり、粉末導電率も 2.6×10^{-4} S/cm と非常に高い値を示した。

【0040】【予備実験 2】モノマーとして 1, 3-ヘキサトリエンを用い、反応性ガスである NF₃ の流量を種々変化させて炭素被膜を作製し、各炭素被膜の $d_{(002)}$ 値、粉末導電率、及び析出速度を調べたので、その結果を図 6 及び図 7 に示す。尚、 $d_{(002)}$ 値、及び粉末導電率を測定する際には、各炭素被膜の膜厚を一定 (300 nm) にした試料を用いた。 40

【0041】図 6 及び図 7 から明らかなように、NF₃ の流量が増大するに伴い $d_{(002)}$ 値は減少し、粉末導電率は増大するが、NF₃ の流量が 40 sccm 以上になると、 $d_{(002)}$ 値、及び粉末導電率はその変化が小さくなつた。また、NF₃ の流量が増大すると、炭素被膜の緻密性は良くなるものの、析出速度が急激に低下し、NF₃ の流量が 80 sccm になると全く析出されなかつ 50

た。

【0036】(実験内容及び実験結果) 上記実施例 1~4 及び比較例 1 における、各炭素被膜の $d_{(002)}$ 値、緻密性、粉末導電率、及び炭素質量 (比較例 1 は粉末導電率及び炭素質量のみ) を調べたので、それらの結果を表 1 に示す。尚、実施例 1~実施例 4 における反応性ガス (NF₃) の流量は 40 sccm とした。

【0037】

【表 1】

	モノマーの種類	炭素被膜の $d_{(002)}$ 値 (Å)	膜の緻密性	粉末導電率 (S/cm ²)	炭素質量 (質量%)
実施例 1	1,3-ヘキサトリエン	3.39	極めて良好	2.6×10^{-4}	0.9
実施例 2	1,3,5-ヘキサトリエン	3.39	良好	3.8×10^{-4}	0.9
実施例 3	ベンゼン	3.41	良好	3.2×10^{-4}	0.9
実施例 4	ビフェニル	3.40	良好	3.6×10^{-4}	0.9
比較例 1	—	—	—	3.9×10^{-7}	0.9

【0042】【本実験 1】

(実施例 5) 上記発明の実施の形態と同様にして、電池を作製した。尚、炭素被膜の厚みは 300 nm である。

(実施例 6, 7) $d_{(002)}$ 値を、それぞれ 3.41、3.45 オングストロームとする他は、上記実施例 5 と同様にして、電池を作製した。

(比較例 2) $d_{(002)}$ 値を、3.47 オングストロームとする他は、上記実施例 5 と同様にして、電池を作製した。

【0043】(比較例 3) 以下のようにして正極を作製する他は、上記実施例 1 と同様にして、電池を作製した。正極活物質としての LiCoO_2 (活物質 BET = 0.6 m² / g) と、導電剤としてのアセチレンブラック [$d_{(002)}$ 値 = 3.41 オングストローム] 及びグラファイト [$d_{(002)}$ 値 = 3.35 オングストローム] と、結着剤としてのポリビニリデンフルオロライド (PVdF) とを質量比で、9.2 : 5 : 3 の割合で N-メチルピロリドンから成る有機溶剤に溶解させて混合し、正極活物質スラリー或いは正極活物質ペーストを作製した以外は、前記発明の実施の形態における正極の製造方法と同様にして作製した。

【0044】(実験内容及び実験結果) 上記実施例 5~7 及び比較例 2, 3 において、3C/1C 効率 (負荷特性) 及び粉末導電率を調べたので、その結果を表 2 及び図 8 に示す。尚、表 2 においては、3C の電流で放電したときの放電平均作動電圧 (以下、作動電圧と略す)、正極活物質 BET、及び炭素重量についても併せて記載している。

【0045】ここで、負荷特性の試験は、以下のようにして行った。

・充電条件

充電は定電流定電圧充電とし、500mAの定電流で電池電圧4.2Vまで充電し、4.2V到達後は定電圧で電流値が25mAになるまで充電した。

・放電条件

放電電流を500mA (1C) と1500mA (3C) との二種で、電池電圧2.75Vまで放電した。

・算出

3C放電時の放電容量／1C放電時の放電容量×100(%)で算出した。

【0046】

【表2】

	炭素被覆処理の有無	炭素被膜のd ₀₀₂ 値(Å)	活物質BET(m ² /g)	3C/1C効率(%)	作動電圧(V)	粉末導電率(S/cm ²)	炭素質量(質量%)
実施例5	有	3.39	0.56	91	3.55	2.7×10 ⁻⁴	2.4
実施例6		3.41	0.55	87	3.55	1.9×10 ⁻⁴	2.5
実施例7		3.45	0.57	79	3.54	1.8×10 ⁻⁴	2.4
比較例2	有	3.47	0.53	52	3.49	1.8×10 ⁻⁵	2.4
比較例3	無	3.38	0.60	72	3.62	2.8×10 ⁻⁷	5.0

尚、比較例3における炭素被膜のd₀₀₂値は、アセチレンブラックとグラファイトとを2:3の割合で混合したものである。

【0047】表2及び図8から明らかなように、炭素被膜処理した正極活物質のd₀₀₂値が小さくなるに連れ、粉末導電率が良くなり、また3C/1C効率も向上していることが認められる。また、d₀₀₂値が3.45オングストローム以下の場合(実施例1~3の場合)には、比較例3に比べて、d₀₀₂値が大きくしかも炭素質量が少ないとても関わらず、粉末導電率が良くなり、また3C/1C効率も向上しことが認められる。これにより、従来のように単に導電剤を機械的に混合するだけのものより、本発明の如くプラズマ気相重合法で導電層を形成した方が、導電物質の配置状態が良好であることが分かる。更に、実施例5~7は比較例3に比べて炭素質量が少ないので、作動電圧が高くなっていることも分かる。

【0048】また、d₀₀₂値が小さくなるにしたがって、電子導電性が良くなるため、作動電圧が上昇していることが認められ、更に、LiCoO₂の凹部に炭素被膜が配置されることによって正極活物質BETも小さくなっていることが認められる。以上のことから、プラズマ気相重合法で導電層を形成し、且つd₀₀₂値が3.45オングストローム以下となるように規制するのが好ましいことが分かる。

【0049】【本実験2】

(実施例8~12)炭素被膜の厚み(以下、被膜厚みと略す)を、それぞれ90、150、300、600、1000オングストロームとする他は、上記発明の実施の形態と同様にして、電池を作製した。尚、炭素被膜のd

(002)値は3.39オングストロームである。

(比較例4、5)炭素質量を、それぞれ3.5質量%、4.5質量%とする他は、上記比較例3と同様にして電池を作製した。

(比較例6)上記比較例3と同様にして電池を作製した。

(実験内容及び実験結果)上記実施例8~12及び比較例4~6において、3C/1C効率(負荷特性)及び300サイクル後の容量残存率(サイクル特性)を調べたので、その結果を表3及び図9に示す。表3においては、正極活物質BET、正極活物質利用率、及び炭素質量についても併せて記載している。

【0050】ここで、サイクル特性の試験は、以下のようにして行った。

・充電条件

充電は定電流定電圧充電とし、500mAの定電流で電池電圧4.2Vまで充電し、4.2V到達後は定電圧で電流値が25mAになるまで充電した。

・放電条件

放電電流を500mA (1C) とし、電池電圧2.75Vまで放電した。

・算出

上記充放電を300サイクル繰り返し、300サイクル目の容量／1サイクル後の容量×100(%)で算出した。

【0051】

【表3】

30

40

	炭素被覆処理の有無	被膜厚み (nm)	活物質BET (m ² /g)	活物質利用率(%)	3C/1C 効率(%)	300サイクル後の容量残存率(%)	炭素質量(質量%)
実施例8	有	90	0.59	96	93	78	1.8
実施例9		150	0.56	97	91	89	2.0
実施例10		300	0.56	96	91	92	2.4
実施例11		600	0.52	97	88	90	3.4
実施例12		1000	0.51	96	74	88	4.5
比較例4	無	—	0.60	92	68	76	3.5
比較例5		—		94	70	82	4.5
比較例6		—		95	72	86	5.0

【0052】表3から明らかなように、実施例8～12では、被膜厚みが増大するに連れ正極活物質BETが減少していること、及び実施例8～12は比較例4～6よりも正極活物質の利用率が高くなっているということから、実施例8～12では、均一な炭素被膜が形成されているものと推測される。

【0053】また、表3及び図9から明らかなように、被膜厚みが小さくなるに伴いイオン導電性が向上するため、3C/1C効率が向上していることが認められる。具体的には、被膜厚みが600nm以下の場合には3C/1C効率が88%以上であるが、被膜厚みが1000nmの場合には3C/1C効率が74%に低下している。一方、300サイクル後の容量残存率は、被膜厚みが300nmの実施例10が最高値であり、それよりも厚くても薄くても低下していることが認められる。以上のことから、サイクル特性と負荷特性とを共に向上させるには、被膜厚みは150nm以上1000nm未満であることが望ましいことが分かる。

【0054】【本実験3】

(実施例13～16) 被膜厚みを、それぞれ90、150、300、600オングストロームとする他は、上記発明の実施の形態と同様にして、電池を作製した。尚、炭素被膜のd₍₀₀₂₎ 値は3.39オングストロームである。

(比較例7、8) 炭素質量を、それぞれ3.5質量%、4.5質量%とする他は、上記比較例3と同様にして電池を作製した。

(比較例9) 上記比較例3と同様にして電池を作製した。

(実験内容及び実験結果) 実施例13～16及び比較例7～9における保存特性(ガス量と残存容量)及びサーマル特性を調べたので、その結果を表4に示す。表4においては、正極活物質BET、及び炭素質量についても併せて記載している。

【0055】ここで、保存特性の試験は、各電池を充電状態で80°Cの恒温槽内に4日間保存し、保存後のガス発生量と残存容量(電池容量)とを測定した。各電池の充電条件及び残存容量測定時の放電条件は、以下の通りである。

・充電条件

充電は定電流定電圧充電とし、500mAの定電流で電池電圧4.2Vまで充電し、4.2V到達後は定電圧で電流値が25mAになるまで充電した。

・放電条件

放電電流を500mA(1C)とし、電池電圧2.75Vまで放電した。

【0056】また、サーマル特性の試験は、上記保存特性の充電条件と同様の条件で各電池(試料数は各3個)を充電し、電池表面に熱電対を取り付け、5°C/minの昇温速度で160°Cまで昇温した後、この状態を保持し、異常の有無を目視により確認した。

【0057】

【表4】

	炭素被覆処理の有無	炭素被膜の $d_{(002)}$ 値 (Å)	被膜厚み (nm)	炭素質量 (質量%)	活物質BET (m ² /g)	保存特性		サーマル 特性
						ガス量 (ml)	残存容量 (mAh)	
実施例13	有	3.39	90	1.8	0.59	2.0	78	異常無し
実施例14			150	2.0	0.56	1>	82	
実施例15			300	2.4	0.56	1>	81	
実施例16			600	3.4	0.52	1>	83	
比較例7	無	3.38	—	3.5	0.60	4.5	75	封止部か らのガス 流出を検 出
比較例8			—	4.5		4.7	76	
比較例9			—	5.0		4.4	78	

尚、比較例7～9における炭素被膜の $d_{(002)}$ 値は、アセチレンブラックとグラファイトとを2:3の割合で混合したものの値である。

【0058】表4から明らかなように、実施例13～16は、比較例7～9に比べて、保存特性とサーマル特性とに優れていることが認められる。これは、実施例13～16ではプラズマ気相重合法により正極活物質本体の表面に均一な導電層が形成されるため、反応活性点が減少し、正極板と電解液との界面における酸化反応が抑制されたためであると考えられる。

【0059】尚、被膜厚みが90nmと小さな実施例13では、保存時のガス発生量が若干多くなるが、被膜厚みが150nm以上の実施例14～16では、保存時のガス発生量が極めて少なくなっている。この点から、被膜厚みは150nm以上であることが望ましい。

【0060】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、金属酸化物と炭素材料との電子導電状態を良好とすることにより、正極活物質の利用率の向上と、負荷特性及びサイクル特性の向上とが図れ、且つ、反応活性点を十分に覆うことにより電解液の酸化に伴う副反応を抑制して、電池の保存特性や熱安定性を向上でき、しかも、炭素材料の添加量を抑制して体積当たりの正極容量が低下したり電池の作動電圧の低下するのを防止することができるといった優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の正極活物質を用いた非水電解質電池の正面図。

20 【図2】図1のA-A線矢視断面図。

【図3】非水電解質電池に用いるラミネート外装体の断面図。

【図4】非水電解質電池に用いる電極体の斜視図。

【図5】プラズマ気相重合装置の説明図。

【図6】NF₃ 流量と $d_{(002)}$ 値及び粉末導電率との関係を示すグラフ。

【図7】NF₃ 流量と析出速度との関係を示すグラフ。

【図8】 $d_{(002)}$ 値と3C/1C効率及び粉末導電率との関係を示すグラフ。

30 【図9】炭素薄膜厚みと3C/1C効率及び300サイクル後の容量残存率との関係を示すグラフ。

【符号の説明】

1: 電極体

2: 収納空間

3: ラミネート外装体

5: 正極

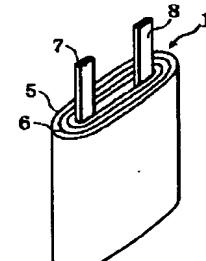
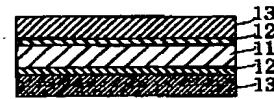
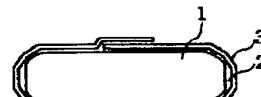
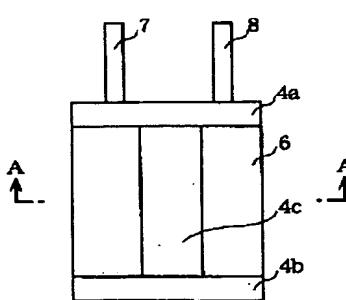
6: 負極

【図1】

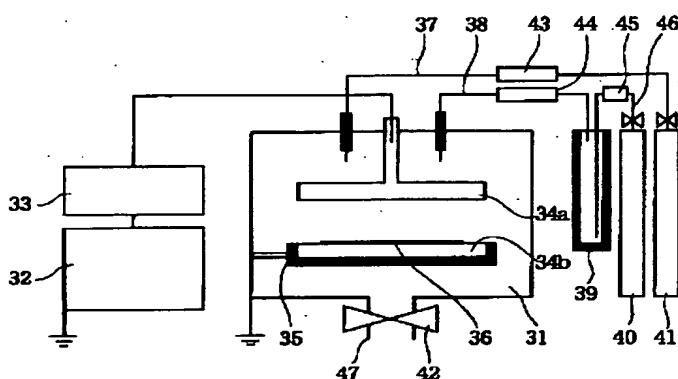
【図2】

【図3】

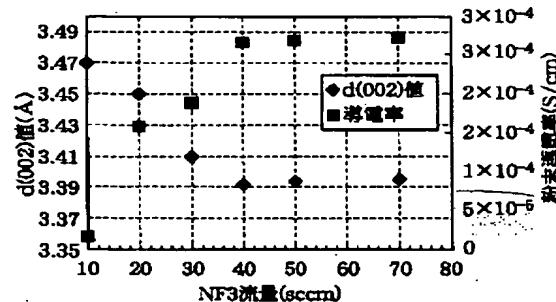
【図4】



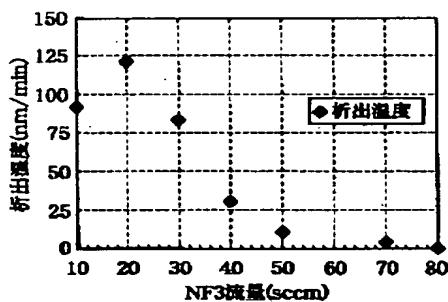
【図5】



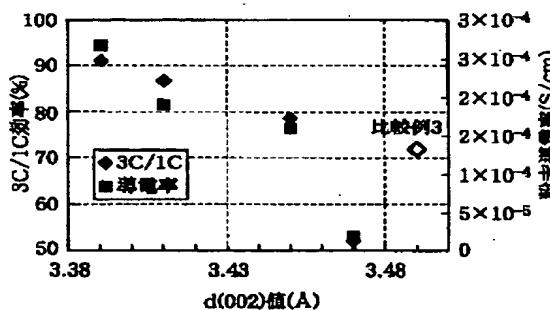
【図6】



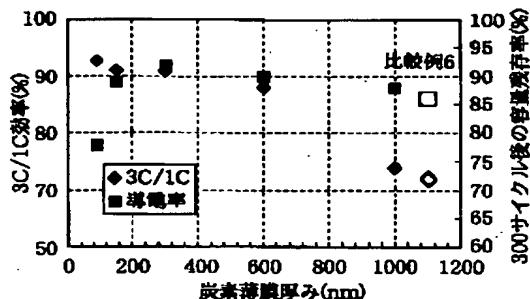
【図7】



【図8】



【図9】



【手続補正書】

【提出日】平成13年4月19日 (2001.4.19)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】図5のプラズマ誘起装置は、反応室31を有しており、この反応室31内には、RF(13.56MHz)を印加してプラズマを誘起させるRF発生器3

2にマッチングユニット33を介して接続された電極34a・34bが設けられている。これら電極34a・34bはアルミニウムから成り、電極34a・34bのうち下側に存在する電極34bには、試料が載置された試料ホルダー36を加熱するためのヒーター35が配置されている。また、上記反応室31は、モノマーである1,3-ブタジエンが貯留されたモノマーボンベ39と、ガス通路38を介して接続されており、このモノマーボンベ39はアルゴンガスが貯留されたキャリアガスボンベ40と、ガス通路46を介して接続されている。更に、上記反応室31は、反応性ガスであるNF3が貯留された反応性ガスボンベ41と、ガス通路37を介して接続されている。上記3つのガス通路37・38・46には、各ガスの流量を測定する流量計43・44・45が設けられ、また、上記反応室31には、反応室31内の圧力を調製するための排気弁42が設けられた排気通路47と接続されている。
10

【手続補正2】

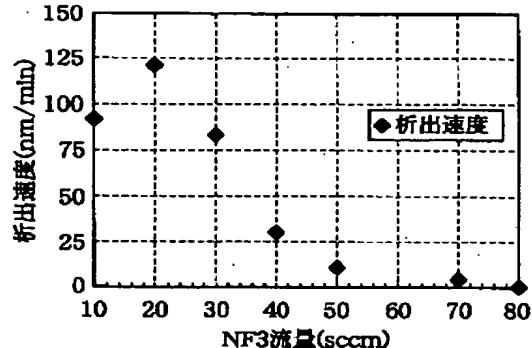
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図7

【補正方法】変更

【補正内容】

【図7】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H050 AA07 AA10 BA17 CA08 CA09
 CB07 DA02 DA10 EA09 FA17
 FA18 FA19 GA24 HA04 HA07
 HA13